

## LAMINATED GLASS

**Publication number:** JP7094263 (A)

**Publication date:** 1995-04-07

**Inventor(s):** KAWAGUCHI ATSUSHI; MUROMACHI TAKASHI +

**Applicant(s):** NIPPON SHEET GLASS CO LTD +

**Classification:**

- international: **B60J1/20; B60S1/02; C03C27/12; H05B3/86; B60J1/20; B60S1/02; C03C27/12; H05B3/84; (IPC1-7): B60J1/20; B60S1/02; C03C27/12; H05B3/86**

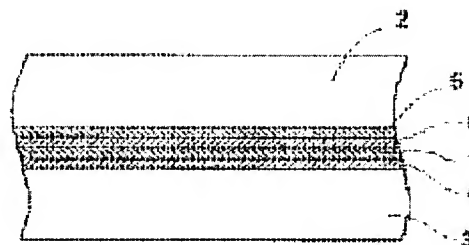
- European:

**Application number:** JP19940116951 19940530

**Priority number(s):** JP19940116951 19940530; JP19930140805 19930611

### Abstract of JP 7094263 (A)

**PURPOSE:** To display a necessary heating value even in the case of applying low voltage by constituting a transmissive thin film of specific ratio of Ag to metal having specific resistance larger than the Ag, and further specifying a sheet resistance value. **CONSTITUTION:** A rear window glass is constituted by connecting inner/outer side glasses 3, 2 with an intermediate film 4 of polyvinyl butyral. A transparent thin film 5 of high refractive index is formed in an inside surface of the glass 2, an Ag alloy thin film 6 is formed in an inside surface of the thin film 5, and further a transparent thin film 7 of high refractive index is formed in an inside surface of the thin film 6. Here, ratio of Ag of the thin film 6, consisting of Ag-Pt, is formed of 90Atomic% or more Ag and metal having specific resistance larger than 10Atomic% or less Ag. When a film thickness is properly set, a 10 to 100 OMEGA/square sheet resistance value is obtained. Then even in the case of applying voltage of 200V or more, while displaying a heating value necessary for a defroster and demister function, a heat ray reflecting function can be satisfied.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-94263

(43)公開日 平成7年(1995)4月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/86				
B 6 0 J 1/20	C	7447-3D		
B 6 0 S 1/02	A			
C 0 3 C 27/12	L			

H 0 5 B 3/ 20 3 2 7 B  
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-116951

(22)出願日 平成6年(1994)5月30日

(31)優先権主張番号 特願平5-140805

(32)優先日 平5(1993)6月11日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 川口 淳

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 室町 隆

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

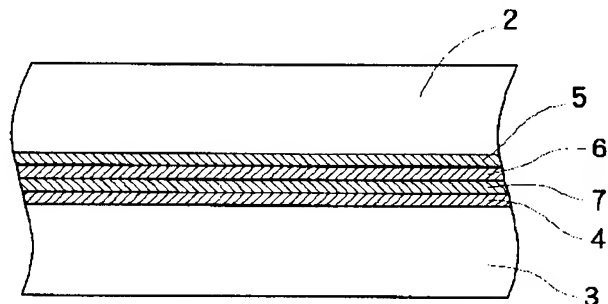
(74)代理人 弁理士 小山 有 (外2名)

(54)【発明の名称】 合せガラス

(57)【要約】

【目的】 電気自動車用の合せガラスとして、通電発熱機能と熱線反射機能とを兼ね備えたものを提供する。

【構成】 外側ガラス2の内側面には透明高屈折率薄膜5が形成され、この透明高屈折率薄膜5の内側面にはAg合金薄膜6が形成され、Ag合金薄膜6の内側面には透明高屈折率薄膜7が形成されている。そして、Ag合金薄膜6は例えば75Atomic%以上95Atomic%以下のAgと5Atomic%以上25Atomic%以下のPdとからなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2枚の板ガラス間に導電性と熱線反射機能を備えた透光性薄膜を設けた合せガラスにおいて、前記透光性薄膜は90Atomic%以上のAgと10Atomic%以下のAgよりも比抵抗が大きな金属とからなり、シート抵抗値は $10 \sim 100 \Omega/\square$ であることを特徴とする合せガラス。

【請求項2】 2枚の板ガラス間に導電性と熱線反射機能を備えた透光性薄膜を設けた合せガラスにおいて、前記透光性薄膜は75Atomic%以上95Atomic%以下のAgと5Atomic%以上25Atomic%以下の比抵抗が $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属とからなり、シート抵抗値は $10 \sim 100 \Omega/\square$ であることを特徴とする合せガラス。

【請求項3】 請求項2に記載の合せガラスにおいて、前記比抵抗が $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属はPdであることを特徴とする合せガラス。

【請求項4】 請求項1または請求項2に記載の合せガラスにおいて、この合せガラスは一方の板ガラスから他方の板ガラスに向かって、透明高屈折率薄膜、導電性と熱線反射機能を備えた透光性薄膜、透明高屈折率薄膜及び中間接着膜が順次積層されていることを特徴とする合せガラス。

【請求項5】 請求項4に記載の合せガラスにおいて、前記板ガラスと透明高屈折率薄膜との界面、透明高屈折率薄膜と透光性薄膜との界面または透光性薄膜と中間接着膜との界面にはプライマ層が介在していることを特徴とする合せガラス。

【請求項6】 請求項4に記載の合せガラスにおいて、前記透明高屈折率薄膜は屈折率が1.8以上で、膜厚が300Å以上1000Å以下であることを特徴とする合せガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は自動車のウインドシールド等として用いる合せガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車や電車或いは建物の窓ガラスとして用いられる合せガラスとして、2枚の板ガラス間にAg薄膜、ITO（インジウム・スズ・オキサイド）薄膜或いは $\text{SnO}_2$ 薄膜等の導電性を有する透光性薄膜を設け、この透光性薄膜に通電することで発生する熱によりガラス表面に付着した雪や霜を溶かし、また曇りを消失するようにしたものがある。

【0003】一方、最近ではガソリンエンジンに代るものとしてバッテリーを搭載した電気自動車が実用に供されつつあり、斯かる電気自動車にあっては動力を全て電気で賄うため、バッテリー電圧としては200V以上、例えば288Vとしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記の導電性薄膜に要求されるシート抵抗値について、バッテリー電圧を288V、除曇等に必要とされる発熱量を $400 \sim 1500 \text{ W/m}^2$ 、導電性薄膜の標準発熱領域を $0.9 \text{ m}^2$ （縦横比＝0.5）として概算すると、 $400 \text{ W/m}^2$ の場合には $93 \Omega/\square$ 、 $1500 \text{ W/m}^2$ の場合は $25 \Omega/\square$ となり、バッテリー電圧、必要とされる発熱量或いは発熱領域の変更を考慮に入れると、 $10 \sim 100 \Omega/\square$ のシート抵抗値が要求される。

【0005】ここで、従来のAg薄膜を適用した場合には、Agは比抵抗が小さいため $10 \sim 100 \Omega/\square$ のシート抵抗値を得るにはAg薄膜の厚みを約60Å以下にしなければならない。しかしながらAg薄膜の厚みを約60Å以下にすると膜厚の均一性が失われて島状に厚みが分布し、抵抗値が急激に大きくなると同時に波長選択透過性も失われてしまう。そこで、DC-DCコンバータでバッテリー電圧を数10Vまで下げることが考えられるが、DC-DCコンバータを搭載することでコストアップ及び重量増加を招くことになり、電気自動車の場合には更に負担が大きくなる。

【0006】一方、ITO薄膜或いは $\text{SnO}_2$ 薄膜を適用した場合には、ITO及び $\text{SnO}_2$ はAgとは逆に比抵抗が大きいので $10 \sim 100 \Omega/\square$ のシート抵抗値を得るにはITO薄膜或いは $\text{SnO}_2$ 薄膜の厚みを大きくしなければならない。しかしながら所定のシート抵抗値を得られる厚みにおいては熱線の反射機能が小さく、除曇（発熱）と熱線反射の両方の機能を兼ね備えた薄膜を得ることができない。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本願の第1発明は、合せガラスを構成する2枚の板ガラスの間に介在せしめる透光性薄膜を、90Atomic%以上のAgと10Atomic%以下のAgよりも比抵抗が大きな金属とで構成し、且つ当該透光性薄膜のシート抵抗値を $10 \sim 100 \Omega/\square$ とした。

【0008】また本願の第2発明は、合せガラスを構成する2枚の板ガラス間に介在せしめる透光性薄膜を、75Atomic%以上95Atomic%以下のAgと5Atomic%以上25Atomic%以下の比抵抗が $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属とから構成し、透光性薄膜のシート抵抗値を $10 \sim 100 \Omega/\square$ とした。

【0009】ここで、Agとともに合金を構成する金属の比抵抗を $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とするのは、比抵抗が $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、得られる合金膜の比抵抗が大きくなり、必要なシート抵抗を得るために金属の添加量を多くするか、膜厚を厚くする必要が生じる。そして、金属の添加量を多くした場合には自動車用窓ガラスに要求される可視光線透過率の基準（70%以上）を満足することが難しくなり、また膜厚を厚くする場合には、相対的なAgの量が減るた

め、熱線反射特性が低下する。また比抵抗が $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると、電気特性が添加量に対して非常に敏感となり、電気特性をコントロールすることが難しくなることによる。

【0010】前記第2発明において、比抵抗が $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属として最適なものPdであり、また前記第1発明及び第2発明において、合せガラスの断面構造としては、一方の板ガラスから他方の板ガラスに向かって、透明高屈折率薄膜、導電性と熱線反射機能を備えた透光性薄膜、透明高屈折率薄膜及び中間接着膜を順次積層したものとし、特に接着力や耐久性を向上させるため、これらの膜間或いはこれらの膜と板ガラスの間に有機又は無機のプライマ層を介在させることが好ましい。

【0011】また、前記透明高屈折率薄膜としては屈折率が1.8以上で、膜厚が $300 \text{ \AA}$ 以上 $1000 \text{ \AA}$ 以下のもの、具体的には $\text{ZnO}$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 或いは $\text{ZrO}_2$ が好ましい。

【0012】

【作用】比抵抗の小さなAgに比抵抗の大きなPt或いはPd等の金属を添加することで、所定のシート抵抗値が得られ、且つ熱線反射機能を発揮する。

【0013】

【実施例】以下に本発明の実施例を添付図面に基づいて説明する。ここで、図1は本発明に係る合せガラスを自動車のリヤウインドガラスとして適用した例を示す図、図2は図1のA-A線に沿う拡大断面図である。

【0014】リヤウインドガラス1は外側ガラス2と内側ガラス3とをPVB（ポリビニルブチラル）等の中間膜4を用いて接合して構成される。外側ガラス2の内側面には透明高屈折率薄膜5が形成され、この透明高屈折率薄膜5の内側面にはAg合金薄膜6が形成され、Ag合金薄膜6の内側面には透明高屈折率薄膜7が形成されている。尚、上記各ガラスと薄膜或いは中間膜との界面に、光学特性を乱さない厚さで有機または無機のプライマ層を設け、付着力や耐久性を向上させるようにしてもよい。

【0015】また、外側ガラス2または内側ガラス3の内側面の周縁部には黒色セラミックカラー8が形成され、この黒色セラミックカラー8の上にAgペーストを焼成してなるバスバー9、9が形成され、これらバスバー9、9の一端にバッテリーにつながる給電端子10、10を取り付け、バスバー9、9を介してAg合金薄膜6

の両端に給電するようにしている。

【0016】一方、前記透明高屈折率薄膜5、7は、例えば $\text{ZnO}$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ または $\text{ZrO}_2$ から構成され、その厚みは $300 \sim 1000 \text{ \AA}$ 、屈折率は1.8以上とする。

【0017】また、前記Ag合金薄膜6はAgとAgよりも比抵抗が大きな金属から構成される。Agよりも比抵抗が大きな金属としては、比抵抗が約 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の金属、例えば比抵抗が $10.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ のPt、比抵抗が $10.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ のPdが挙げられる。

【0018】ここで、Ag-Ptからなる合金薄膜6におけるAgの割合は90Atomic%以上とする。これは、Agの割合が90Atomic%未満であると、図3のAg-Pt合金薄膜の膜厚とシート抵抗値との関係を示すグラフからも明らかなように、所定のシート抵抗値を得るには膜厚が厚くなりすぎ、熱線反射機能が損われることによる。また、Pt等のAgよりも比抵抗が大きな金属の割合は10Atomic%以下で、所定のシート抵抗値を得るためには、図3からも分るように2Atomic%以上とするのが好ましい。

【0019】更に合金薄膜6がAg-Pd合金からなる場合におけるAgの割合は、図4のAg-Pd合金薄膜の膜厚とシート抵抗値との関係を示すグラフからも明らかなように、所定のシート抵抗値を得るには、75Atomic%以上95Atomic%以下、Pdの割合は5Atomic%以上25Atomic%以下とする。

【0020】次に、Ag-Pt合金薄膜の構成条件等を変えて行った具体的な実施例1～6と比較例1～3について比較したデータを以下の(表1)に示す。尚、Ag合金薄膜等の成膜には日本真空製SCH-3003を用いたDCスパッタリングを行い、ターゲットサイズは $50 \times 13 \text{ cm}$ 、コーティング領域は $80 \times 80 \text{ cm}$ とし、その他の条件は(表2)に示した条件とした。尚、(表1)において、FL2、SZ2は板ガラスの商品名であり、SUS、 $\text{SUSO}_x$ 、 $\text{NiSi}$ 、 $\text{NiSiO}_x$ は透明高屈折率薄膜とAg合金薄膜との間、或いは透明高屈折率薄膜と中間膜との間等に設けるプライマ層であり、更にスパッタリングに供したPtワイヤは、直径1mm長さ13cmのものを20cmのスパン内に複数本並べた。

【0021】

【表1】

No.	サンプル構成						Ag合金成分	端子間抵抗 (Ω)	透過特性				反射特性				
	基板	1	3	4	5	6			接着シート	ガラス	YA (%)	TG (%)	a	b	RA (%)	a	b
1	FL2	ZnO	Ag-Pt	SUS	ZnO	SUSOX	PVB	SZ2	20	測定値	73.1	57.2	-1.9	1.9	7.4	24	-27
		430	100	10	470	10			基板差		-18.8	-1.3	-0.8		23	-29	
2	FL2	ZnO	Ag-Pt	SUS	ZnO	SUSOX	PVB	SZ2	30	測定値	76.4	63.3	-1.4	2.0	7.0	0.7	-1.4
		440	70	10	470	10			基板差		-12.7	-0.8	-0.7		0.6	-1.6	
3	FL2	ZnO	Ag-Pt	NiSi	ZnO	NiSiOX	PVB	FL2	40	測定値	73.3	60.6	-2.7	2.6	7.2	1.4	-3.6
		430	65	10	460	10			基板差		-21.4	-1.3	-1.8		2.0	-2.9	
4	FL2	ZnO	Ag-Pt	NiSi	ZnO	NiSiOX	PVB	SZ2	50	測定値	71.6	59.0	-1.8	1.5	6.9	1.7	-2.7
		460	80	10	490	10			基板差		-17.0	-1.2	-1.2		1.6	-2.9	
5	FL2	ZnO	Ag-Pt	NiSi	ZnO	NiSiOX	PVB	SZ2	65	測定値	73.7	61.9	-1.8	2.0	7.0	2.0	-2.7
		485	65	10	510	10			基板差		-14.1	-1.2	-0.7		1.9	-2.9	
6	FL2	ITO	Ag-Pt		ITO		PVB	FL2	100	測定値	71.7	61.4	-2.6	-2.8	7.1	1.7	-3.4
		490	70		500	10			基板差			-1.2	-2.0		2.3	-2.7	
1	FL2	ZnO	Ag-Pt	NiSi	ZnO	NiSiOX	PVB	FL2	100	測定値	60.7	49.2	-2.9	-2.5	8.3	2.3	-5.2
		454	120	10	460	10			基板差		-31.8	-1.5	-3.3		2.9	-4.5	
2	FL2	ZnO	Ag-Ti		ITO		PVB	FL2	35	測定値	67.1	57.1	-1.9	-2.4	8.0	2.3	-2.4
		470	80	10	500	10			基板差		22.9	-1.1	-3.2		2.9	-1.7	
3	FL2	ZnO	Ag		ITO		PVB	SZ2	10	測定値	77.9	62.0	-1.3	2.2	7.3	1.2	0.3
		380	60		430				基板差		-14.0	-0.7	-0.5		1.1	0.1	

【0022】

【表2】

Layer	ターゲット	Ar [sccm]	O <sub>2</sub> [sccm]	カソード 電流 [A]	共通条件
Ag-Pt Ag98%	Ptワイヤ7本 on Ag	100	0	1	電源 DC 背圧 $1 \times 10^{-5}$ torr スパッタ圧力 $2 \times 10^{-3}$ torr
Ag-Pt Ag96%	Ptワイヤ11本 on Ag	100	0	1	
Ag-Pt Ag92%	Ptワイヤ20本 on Ag	100	0	1	
ZnO	Zn	0	100	5	
SUS	SUS316	100	0	1	
SUSOx	SUS316	0	100	3	
NiSi	NiSi <sub>2</sub>	100	0	1	
NiSiOx	NiSi <sub>2</sub>	0	100	3	
ITO	In 95% Sn 5%	97	3	4	
Ag-Pt Ag85%	Ptワイヤ40本 on Ag	100	0	1	
Ag-Ti Ag98%	Tiワイヤ20本 on Ag	100	0	1	
Ag	Ag	100	0	1	

【0023】また、前記(表1)中の実施例4(端子間抵抗が50Ω)の膜構成と同一のものを図1に示した実際の自動車用ウィンドガラスに適用して評価した。その結果、端子間抵抗は120Ω、シート抵抗値は60Ω/□、可視光線透過率は72.1%であり、更に日射透過率低減率、色調等の自動車用ウィンドガラスとして要求される性状は全て満足していた。

【0024】更に、上記の合せガラスのデフロスタ特性及びデミスタ特性は以下の通りである。

(デフロスタ特性)

試験条件: JIS D4501(乗用車 の  
試験)の試験室温度A条件

通電電圧: 288V

結果: 通電開始後約10分で指定デフロスト範囲の95%をデフロストすることができた。

(デミスタ特性)

試験条件: JIS D4502(乗用車 の 試

験)

通電電圧: 288V

結果: 通電開始後約5分で指定デミスト範囲の90%をデミストすることができた。

【0025】次に、Ag-Pd合金薄膜の構成条件等を変えて行った具体的な実施例7~11と比較例4, 5について比較したデータを以下の(表3)に示す。尚、Ag-Pd合金薄膜等の成膜には日本真空製SCH-3003

を用いたDCスパッタリングを行い、ターゲットサイズは50×13cm、コーティング領域は80×80cmとし、その他の条件は(表4)に示した条件とした。尚、FL2、SZ2、SUS、SUSO<sub>x</sub>、NiSi、NiSiO<sub>x</sub>、スパッタリングに供したPtワイヤ等については前記と同様である。

【0026】

【表3】

	サンプル構成							端子間抵抗 ( $\Omega$ )	透過特性				反射特性						
	膜構成と膜厚 [Å]			接着シート	ガラス	Ag合金成分	YA (%)		TG (%)	a	b	RA (%)	a	b					
	基板	1	3												4	5	6		
実施例	7	FL2	ZnO	Ag-Pd	ITO	ZnO	SUSOX	PVB	SZ2	Ag93%	20	測定値	71.9	58.8	-1.5	4.2	8.2	0.1	1.4
			430	70	50	410	10			Pd 7%		基板差	-11.4	-14.6	-0.7	1.3	1.0	0.3	0.5
		FL2	ZnO	Ag-Pd	ITO	ZnO	SUSOX	PVB	SZ2	Ag93%	30	測定値	74.2	62.4	-1.4	3.6	7.5	0.7	0.8
	8		440	60	50	410	10			Pd 7%		基板差	-9.1	-11.0	-0.6	0.7	0.3	0.9	-0.1
	9	FL2	ZnO	Ag-Pd	ITO	ZnO	NiSiOx	PVB	FL2	Ag88%	40	測定値	72.9	61.5	-2.2	5.1	7.4	2.9	-3.8
			430	65	50	450	10			Pd12%		基板差	-10.4	-11.9	-1.4	2.2	0.2	3.1	-4.7
		FL2	ZnO	Ag-Pd	SUS	ZnO	NiSiOx	PVB	SZ2	Ag88%	50	測定値	73.4	62.1	-2.3	5.2	7.5	3.0	-3.6
	10		460	50	10	500	10			Pd12%		基板差	-9.9	-11.3	-1.5	2.3	0.3	3.2	-4.5
	11	FL2	ZnO	Ag-Pd	NiSi	ZnO	NiSiOx	PVB	SZ2	Ag80%	70	測定値	71.4	60.6	-2.2	4.3	7.9	2.3	-1.8
			485	40	10	500	10			Pd20%		基板差	-11.9	-12.8	-1.4	1.4	0.7	2.5	-2.7
		FL2	ITO	Ag-Pd	ITO	ZnO	SUSOX	PVB	FL2	Ag99%	10	測定値	75.6	55.1	-2.8	5.4	9.1	3.1	-2.6
比較例	4		454	80	50	460	10			Pd 1%		基板差	-7.7	-18.3	-2.0	2.5	1.9	3.3	-3.5
		FL2	ZnO	Ag-Pd	ITO	ZnO	SUSOX	PVB	FL2	Ag70%	150	測定値	65.1	55.2	-3.1	7.2	10.5	5.2	-5.5
			454	40	10	460	10			Pd30%		基板差	-18.2	-18.2	-2.3	4.3	3.3	5.4	-6.4

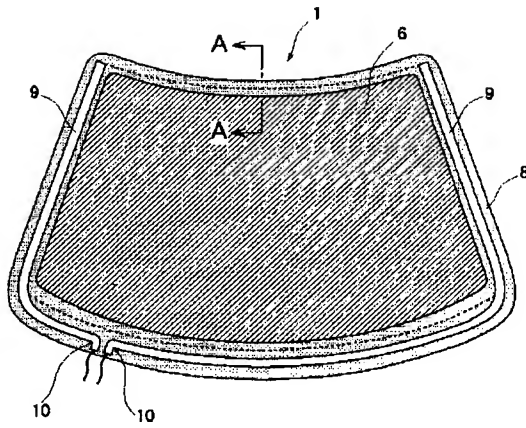
【0027】

【表4】

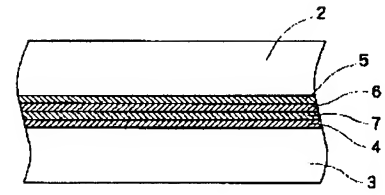
1…合せガラス、2…外側ガラス、3…中間膜、4…内側ガラス、5, 7…透明高屈折率薄膜、6…Ag合金薄膜、9…バスバー。



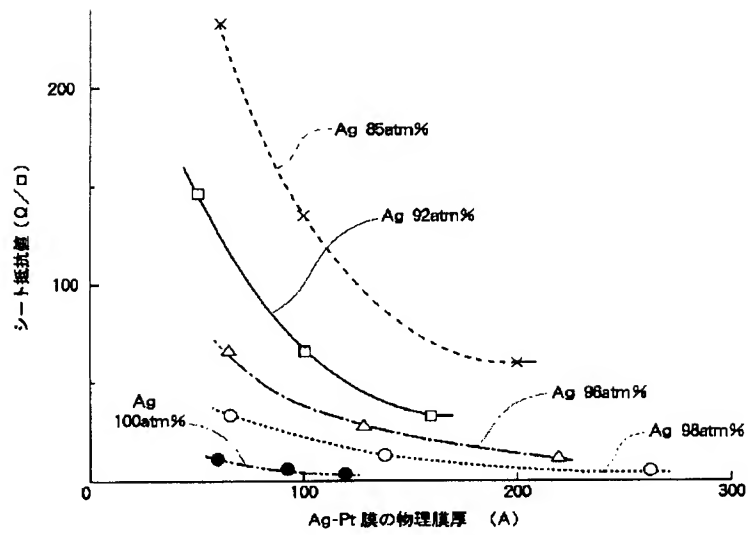
【図1】



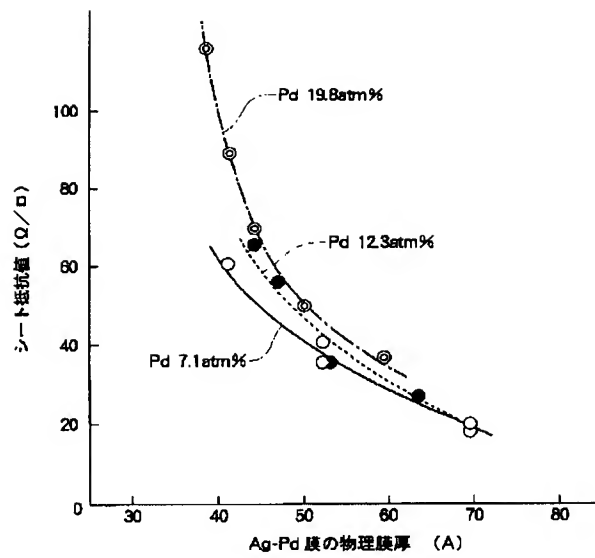
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

